

Family list**1** application(s) for: **JP2004363321****1 PLASMA TREATMENT APPARATUS****Inventor:** NAKAJIMA SETSUO ; TAKAHASHI
HIDENORI**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD**EC:****IPC:** *H05H1/24; B01J19/08; C23C16/509*; (+13)**Publication info:** **JP2004363321 (A)** — 2004-12-24Data supplied from the **esp@cenet** database —

PLASMA TREATMENT APPARATUS

Publication number: JP2004363321 (A)

Publication date: 2004-12-24

Inventor(s): NAKAJIMA SETSUO; TAKAHASHI HIDENORI

Applicant(s): SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: **H05H1/24; B01J19/08; C23C16/509; H01L21/205; H01L21/31; C23C16/509; H05H1/24; B01J19/08; C23C16/50; H01L21/02; C23C16/50; (IPC1-7): C23C16/509; H01L21/205; B01J19/08; H01L21/31; H05H1/24**

- European:

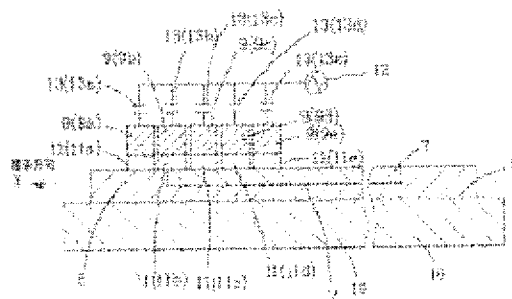
Application number: JP20030159902 20030604

Priority number(s): JP20030159902 20030604

Abstract of JP 2004363321 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma treatment apparatus which allows formation of a film of an even thickness with no change in film thickness near the edge of a substrate in a transportation direction when forming the film by passing the substrate through an area between electrodes wherein a plasma is generated. ;

SOLUTION: The plasma treatment apparatus forms a film on a substrate using a plasma generated by applying an electric field between a pair of opposed electrodes (9 and 10) under a pressure near the atmospheric one. The plasma treatment apparatus has such a structure as to allow the substrate to be passed between the electrodes, and one of the electrodes is divided into a plurality of portions, and a capacitor (13) is connected between each portion of the divided electrode (9) and a power supply (12). ; COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIP



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-363321

(P2004-363321A)

(43) 公開日 平成16年12月24日 (2004. 12. 24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 21/205	H 0 1 L 21/205	4 G 0 7 5
B 0 1 J 19/08	B 0 1 J 19/08	4 K 0 3 0
H 0 1 L 21/31	H 0 1 L 21/31	5 F 0 4 5
H 0 5 H 1/24	H 0 5 H 1/24	
// C 2 3 C 16/509	C 2 3 C 16/509	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-159902 (P2003-159902)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成15年6月4日 (2003. 6. 4)	(72) 発明者	中嶋 節男 東京都八王子市北野町593-8 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	高橋 英則 東京都八王子市北野町593-8 積水化学工業株式会社内
		Fターム (参考)	4G075 AA23 AA30 BC04 CA14 CA47 EC21 EC30 FC15 4K030 AA06 AA09 BA29 BA30 BB03 FA03 JA09 KA15 KA30
		最終頁に続く	

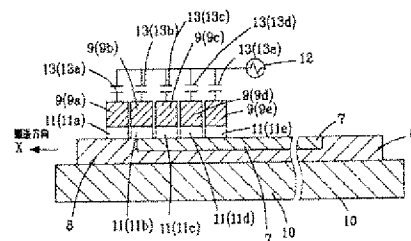
(54) 【発明の名称】 プラズマ処理装置

(57) 【要約】

【課題】プラズマを発生させた電極間に基板を通過させ成膜する際に、膜厚が基板の通過方向の端近傍で変化してしまうことなく、均一な膜厚となるプラズマ処理装置を提供する。

【解決手段】大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極（9、10）間に電界を印加することにより発生するプラズマを用いて基板を成膜処理するプラズマ処理装置であって、前記基板が前記電極間を通過可能にされており、前記電極のうち一方の電極は複数個に分割され、且つ分割された電極（9）それぞれに電源（12）との間にコンデンサー（13）が配されてなるプラズマ処理装置。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項1】

大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極間に電界を印加することにより発生するプラズマを用いて基板を成膜処理するプラズマ処理装置であって、前記基板が前記電極間を通過可能にされており、前記電極のうち一方の電極は複数個に分割され、且つ分割された電極それぞれに電源との間にコンデンサーが配されてなることを特徴とするプラズマ処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマ処理装置に係り、特に、大気圧近傍の圧力下で発生させた放電プラズマを利用して、被成膜用基板に連続成膜を行うプラズマ処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、大気圧近傍の圧力下におけるプラズマを利用して基板に成膜処理等を行うプラズマ処理方法が提案されてきており、例えば、電極の表面に固体誘電体を配設し、常温で気体の不活性気体、常温で液体又は固体の化合物の反応性気体及び常温で液体の有機溶媒の不活性気体を導入し、大気圧下プラズマ励起を行って表面処理を行う方法（例えば、特許文献1参照。）、また、アルコキシシランを原料ガスとし、希釈ガスの存在下に大気圧近傍の圧力下においてプラズマ化学気相堆積法によりシリコン酸化膜を形成させる方法（例えば、特許文献2参照。）等が挙げられる。

しかしながら、これらの技術は更に生産性向上が望まれるものであり、生産性向上を意図して連続処理が検討されてきた。

【0003】

【特許文献1】

特開平3-236475号公報（第1頁特許請求の範囲等）

【特許文献2】

特許第2884968号公報（第1頁特許請求の範囲、第2頁段落0012等）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、大気圧近傍の圧力下におけるプラズマを利用して表面処理を連続処理として行うため、電極間にプラズマを発生させ、電極の間に基板を通過させながら成膜すると、本発明者等の研究によれば、表面処理された膜厚が、基板の電極への入口近傍と出口近傍で厚くなる現象が確認された。

【0005】

例えば、図3に示すように、分割されていない電圧印加電極3と接地電極4とにより構成される一対の電極を用いた方式では、電極間に搬送トレイ2上の基板1を進入させる際、基板の進入程度により、電圧印加電極3下のトレイ及び基板を含めた電気容量が異なってくるものであった。特に導電基板を成膜処理する際は、電圧印加電極外部にはみ出た基板と接地電極4との間で形成された電気容量が、プラズマ空間5a及びプラズマ空間5bからなるプラズマ空間5の内のプラズマ空間5bに並列に接続されるため、基板の進入の程度による電気容量の変化は極端に大きくなるものであった。このような場合、パルス電源6への負荷が変化するため、処理の程度が基板の端近傍で変化してしまう場合があった。すなわち、プラズマ電流の異常集中が基板の端近傍で起こっていると考えられ、例えばa-Si（アモルファスシリコン）を導電基板に成膜した際、基板の端が一部進入している場合は、基板が全て進入している場合に比べ、電気容量は大きくなりプラズマ電流が大きくなって成膜のプラズマ処理が促進され膜厚が厚くなっていた。従って、基板の進入に従い、電源負荷が増加し、搬送方向の端部で膜厚が厚くなる現象がおり、均一な膜厚となっていなかった。

【0006】

本発明は、上記本発明者等が得た知見に鑑み、プラズマを発生させた電極間に基板を通過させ成膜する際に、膜厚が基板の通過方向の端近傍で変化してしまうことなく、均一な膜厚となるプラズマ処理装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために請求項1記載の発明は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極間に電界を印加することにより発生するプラズマを用いて基板を成膜処理するプラズマ処理装置であって、前記基板が前記電極間を通過可能にされており、前記電極のうち一方の電極は複数個に分割され、且つ分割された電極それぞれに電源との間にコンデンサーが配されてなるプラズマ処理装置を提供する。

【0008】

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明のプラズマ処理装置は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極間に電界を印加することにより発生するプラズマを用いて基板を成膜処理するプラズマ処理装置であって、前記基板が前記電極間を通過可能にされている。

基板が電極間を通過可能にされているとは、基板が移動して電極間を通過する場合の他、電極が移動して該電極間を基板が相対的に通過する場合を含むものとする。但し、設備化し易いために、基板が移動して電極間を通過する方法、すなわち基板が電極間を搬送される方法が好ましく用いられる。基板が電極間を通過可能にされているため、成膜等のプラズマ処理は連続処理が可能となる。

【0009】

また、本発明のプラズマ処理装置は、前記電極のうち一方の電極は複数個に分割され、且つ分割された電極それぞれに電源との間にコンデンサーが配されてなることが必要である。

【0010】

一方の電極を複数個に分割しそれぞれにパルス電源との間にコンデンサーを配することで、分割された個々の電極によるプラズマ電流はコンデンサーで制限されるため、基板の通過方向の位置によらず均一な処理を実現することができる。

【0011】

上記プラズマ電流の大きさは、成膜系全体の全体電気容量で決まる。例えば、成膜系全体は、コンデンサー、誘電体、ガス、基板、トレイ等からなる回路と見なすことができ、全体電気容量は、例えば次式で表すことができる。

$$1/C = 1/C1 + 1/C2 + 1/C3 + 1/C4$$

C : 全体電気容量

C1 : コンデンサー電気容量

C2 : 誘電体電気容量

C3 : ガス(放電ギャップ)電気容量

C4 : 基板とトレイの電気容量

【0012】

ここで、放電開始前は、ガス(放電ギャップ)電気容量(C3)は、その他の電気容量より十分小さいので、 $C \approx C3$ となり、全体電気容量は放電ギャップで決まることになり、放電後は、プラズマインピーダンスが下がるので、ガス(放電ギャップ)電気容量(C3)は無視され、その他の電気容量の合成容量で全体電気容量が決まることになる。

【0013】

上記放電後では、全体電気容量はその他の電気容量の合成容量となるため、コンデンサー電気容量の値により全体電気容量を変えることができ、コンデンサー電気容量は、誘電体電気容量や基板とトレイの電気容量よりも小さくしたときに、全体電気容量を小さくすることができる。

【0014】

従って、コンデンサーの電気容量は、当該電極面積×(単位面積あたりの基板とトレイの

電気容量)以下である必要がある。そうでない場合、プラズマ電流は基板とトレーで制限されてしまうため、コンデンサーで電流制限する効果が無くなる。

【0015】

また、コンデンサーの電気容量は、プラズマ空間のクリアランスから決まる気体の電気容量(比誘電率 $\epsilon=1$ (25℃環境下、以下同じ))よりも十分大きくする必要がある。そうでない場合、パルス電圧を印加した際、空間に十分な電圧がかからずプラズマ放電にいたらない場合がある。

【0016】

本発明のプラズマ処理装置は、特に、大気圧近傍の圧力下で用いるとその効果が十分に発揮される。

【0017】

上記大気圧近傍の圧力下とは、おおよそ $1.3 \times 10^4 \sim 10.7 \times 10^4$ Paの圧力下を指す。なかでも、圧力調整が容易で、装置構成が簡便になる $9.3 \times 10^4 \sim 10.4 \times 10^4$ Paの範囲が好ましい。

【0018】

プラズマを発生させる電極の材質としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金あるいは金属間化合物等が挙げられる。電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、プラズマ空間(電極間)の距離が一定となる構造であることが好ましい。より好ましくは平行平板型の対向電極である。

【0019】

また、プラズマを発生させる電極(対向電極)は、一般に、一對のうち少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配置されている。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、且つ接する電極の対向面を完全に覆うようにすることが好ましい。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすくなるからである。

【0020】

上記固体誘電体の形状は、シート状もしくはフィルム状のいずれであってもよい。固体誘電体の厚さは、0.01~4 mmであることが好ましい。固体誘電体の厚さが厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。なお、固体誘電体は溶射法にて電極表面にコーティングされた膜であってもよい。

【0021】

上記固体誘電体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0022】

また、固体誘電体は、比誘電率が2以上であることが好ましい。比誘電率が2以上の固体誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固体誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。上記比誘電率が10以上である固体誘電体としては、例えば、酸化チタニウム5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物被膜、又は、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物被膜からなるものを挙げることができる。

【0023】

電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、0.1~5 mmであることが好ましい。電極間の距離が0.1 mm未満であると、電極間の間隔を置いて設置するのに十分でないことがあり、一方、5 mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。さらに好ましくは、放電が安定しやすい0.5~3 mmの間隔である。

【0024】

上記電極間には、数百Hz以上の所定周期を有する高周波、パルス波、マイクロ波等の電界が印加され、プラズマを発生させるが、パルス電界を印加することが好ましく、特に、電界の立ち上がり及び又は立ち下がり時間が $10\mu\text{s}$ 以下であるパルス電界が好ましい。 $10\mu\text{s}$ を超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際、ガスの電離が効率よく行われるが、 40ns 未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。立ち上がり時間及び立ち下がり時間のより好ましい範囲は $50\text{ns}\sim 5\mu\text{s}$ である。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧（絶対値）が連続して減少する時間を指すものとする。

【0025】

上記パルス電界の電界強度は、 $1\sim 1000\text{kV}/\text{cm}$ であり、好ましくは $20\sim 300\text{kV}/\text{cm}$ である。電界強度が $1\text{kV}/\text{cm}$ 未満であると処理に時間がかかりすぎ、 $1000\text{kV}/\text{cm}$ を超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0026】

上記パルス電界の周波数は、 0.5kHz 以上であることが好ましい。 0.5kHz 未満であると処理に時間がかかりすぎる。上限は特に限定されないが、常用されている 13.56MHz 、試験的に使用されている 500MHz といった高周波帯でも構わない。負荷との整合性のとり易さや取扱い性を考慮すると、 500kHz 以下が好ましい。このようなパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0027】

また、上記パルス電界における1つのパルス継続時間は、 $200\mu\text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $3\sim 200\mu\text{s}$ である。 $200\mu\text{s}$ を超えるとアーク放電に移行しやすくなる。ここで、1つのパルス継続時間とは、ON/OFFの繰り返しからなるパルス電界における、1つのパルスの連続するON時間を言う。

【0028】

本発明で用いるプロセスガスとしては、電界を印加することによってプラズマを発生するガスであれば、特に限定されず、処理目的により種々のガスを使用できる。

具体的には、上記プロセスガスとしては、例えば、薄膜の原料としての原料ガス、前記原料ガスと反応して薄膜形成を促進する酸素含有ガス又は窒素含有ガス等の反応ガス、ほとんど反応せずに希釈するため等の希釈ガス、酸素除去のための水素ガス等が挙げられ、処理目的によりそれぞれを適宜組み合わせ用いることができる。

【0029】

薄膜の原料としての原料ガスとして、例えば、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 等のシリコン含有ガスと酸素除去のための水素ガスを用いた場合は、アモルファスシリコン膜もしくはポリシリコン膜が形成され、また上記シリコン含有ガスと無水アンモニア、窒素ガス等の窒素含有ガスを用いた場合は、 SiN 膜が形成される。また、 SiH_4 、 Si_2H_6 、テトラエトキシシラン等のシリコン含有ガスと酸素ガスから SiO_2 等の酸化膜が得られる。

【0030】

さらに、 CF_4 、 C_2F_6 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2$ 、 C_4F_8 等のフッ素含有化合物ガス、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等の酸素含有化合物ガス、 N_2 、 NH_3 等の窒素含有化合物ガス、 SO_2 、 SO_3 等のイオウ含有化合物ガス、アクリル酸、メタクリルアミド、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル等の重合性親水モノマーガス等をそれぞれの目的に応じて用いることができる。

【0031】

（作用）

本発明のプラズマ処理装置では、一対の電極のうち、一方の電極は複数個に分割され、且つ分割された電極それぞれに電源との間にコンデンサーが配されているのに対し、分割さ

れていない電極を用いた場合の装置では、特に導電基板を成膜処理する際は、基板の通過（進入）の程度による電気容量の変化は極端に大きくなり、パルス電源への負荷が変化するため、処理の程度が基板の端近傍で変化してしまう場合がある。すなわち、プラズマ電流の異常集中が基板の端近傍で起こっていると考えられる。

【0032】

一例として、 $a-Si$ （アモルファスシリコン）を導電基板に成膜した際の、膜厚プロファイルを図1に示す。この例は、基板の進入に従い、電源負荷が増加し、放電電流の低下が起きていると考えられ、このため均一な膜厚とならず搬送方向の端部で膜厚が厚くなっている。

【0033】

なお、逆に極端に比誘電率の低い基板を、比誘電率の高いトレイで搬送して成膜処理した場合、基板の端近傍の処理が落ち膜厚が薄くなる場合もあり得る。

【0034】

これに対し、本発明のプラズマ処理装置では、電圧印加電極を複数個に分割し、それぞれに電源との間にコンデンサーを配することで、均一な膜厚となる処理を実現可能としている。すなわち、分割された個々の電極によるプラズマ電流は、コンデンサーで制限されるため、基板の通過方向の位置によらず均一処理が可能となる。

【0035】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。

図2は、本発明のプラズマ処理装置の要部を示す断面図である。

【0036】

本発明のプラズマ処理装置は、対向する一対の電極9、10間に電界を印加することにより発生するプラズマを用いて、基板7を成膜処理する装置である。

上記基板7は搬送トレイ8に載置されており、搬送トレイ8は図示しないベルトコンベアにより図の矢印X方向に搬送可能にされている。

【0037】

図2において上部に配置された電極9は、5個の電圧印加分割電極9a～9eから構成されていると共に、それぞれと、パルス電源12との間にコンデンサー13（13a～13e）が配設されている。パルス電源12の出力端に給電線の一端が接続されている。給電線他端は5つに分岐され、その分岐端にコンデンサーと電圧印加分割電極が接続されている。そして電極9は下部に配置された、ヒータステージを兼ねることができる接地電極10と一対の対向電極を構成している。

なお、接地電極10の表面、即ち電極9への対向面には固体誘電体（図示せず）が密着し、接地電極表面を被覆している。

この一対の電極9、10と上記パルス電源12及びプロセスガス供給機構（図示せず）によって、プラズマ発生機構部が構成されている。

【0038】

電圧印加分割電極9（9a～9e）と、接地電極10上の搬送トレイ8に載置された基板7とは、所定の間隔をあけて配置されており、この間のそれぞれにプラズマ空間11（11a～11e）が形成される。

【0039】

以上の通り構成されたプラズマ処理装置によって成膜処理された基板を連続的に得るには、まず、例えばベルトコンベアにより、基板7が載置された搬送トレイ8を連続的に搬送する。そして、プロセスガスを供給しながら電圧印加分割電極9と接地電極10との間にパルス電源12からの電界（パルス電界）を印加してプロセスガスをプラズマ励起し、基板7の表面に連続的に膜を形成する。

【0040】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定

されるものではない。

【0041】

(実施例1)

図2に示す装置を用い、放電プラズマ処理を行った。電圧印加分割電極としては20cm×1cm(放電面積20cm²)のSUS製電極を5個用い、接地電極としてSUS製電極を用いた。各々の電極の対向面表面には、固体誘電体として厚さ1mmのアルミナコーティング(比誘電率≒10)を施した。

【0042】

基板としては、20mm×20mmで厚さ1mmのAl基板(比誘電率≒4)を用い、トレーとしては、基板下での厚さ1mm、基板外での厚さ2mmのアルミナ(比誘電率≒10)を用いて、電圧印加分割電極とのギャップを1mmの間隔として設置した。

【0043】

ギャップの単位面積あたりの電気容量は $1 \times \epsilon_0$ (真空誘電率)、同じく、トレー部の単位面積あたりの電気容量は $10 \times \epsilon_0$ であるので、取り付けコンデンサーの電気容量としては、放電面積である20cm²を掛けて計算した $20 \times \epsilon_0 \sim 200 \times \epsilon_0$ の間の電気容量である $50 \times \epsilon_0$ とした。

【0044】

プロセスガスとして、原料ガスであるSiH₄ガスを100SCCM、酸素除去のための水素ガスを3000SCCM放電空間に導入し、電極間に電圧10kV_{pp}、周波数30kHzのパルス電界を印加することで成膜を実施した。なお、処理速度は20cm/minで行い、連続搬送しながら成膜を行った。

【0045】

その結果、放電状態は均一に良好で、約300nmのa-Si(アモルファスシリコン)が均一に成膜できた。

【0046】

【発明の効果】

本発明は、上述の構成からなるので、プラズマを発生させた電極間に基板を通過させ成膜する際に、膜厚が基板の通過方向の端近傍で変化してしまうことなく、表面に均一な厚さの膜が成膜処理された基板が得られるプラズマ処理装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】分割されていない電極を用いた場合のプラズマ処理装置でa-Siを導電基板に成膜した際の、膜厚プロファイルを模式的に示したグラフである。

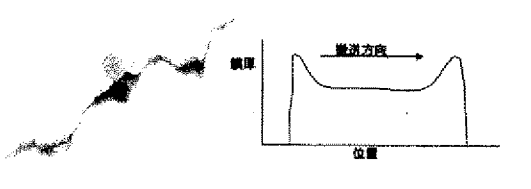
【図2】本発明のプラズマ処理装置を模式的に示した断面図である。

【図3】分割されていない電極を用いた場合のプラズマ処理装置を模式的に示した断面図である。

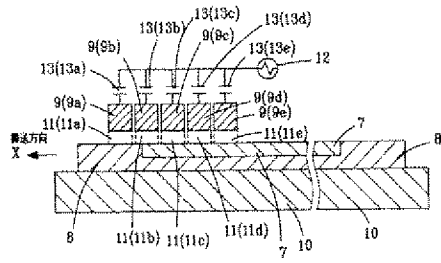
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 搬送トレー
- 3 電圧印加電極
- 4 接地電極
- 5、5a、5b プラズマ空間
- 6 パルス電源
- 7 基板
- 8 搬送トレー
- 9、9a～9e 電圧印加分割電極
- 10 接地電極
- 11、11a～11e プラズマ空間
- 12 パルス電源
- 13、13a～13e コンデンサー

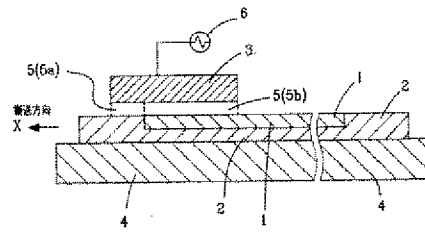
【図1】



【図2】



【図3】



F ターム (参考) 5F045 AA08 AB03 AB04 AB32 AB33 AC01 AC03 AC05 AC08 AC11
AC12 AC15 BB02 DP27 EH04 EH12 EH19